

51

Int. Cl.:

B 01 j. 13/02

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 12 c, 3

Benennung

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 2 423 830

Aktenzeichen: P 24 23 830.0

Anmeldetag: 16. Mai 1974

Offenlegungstag: 12. Dezember 1974

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: 18. Mai 1973

33

Land: Japan

31

Aktenzeichen: 55773-73

54

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung einer Mikrokapseldispersion

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Kanzaki Paper Manufacturing Co., Ltd., Tokio

Vertreter gem. § 16 PatG: Wirth, P., Dipl.-Ing.; Dannenberg, G.E.M., Dipl.-Ing.;
Schmied-Kowarzik, V., Dr.; Weinhold, P., Dr.; Gudel, D., Dr.;
Pat.-Anwälte, 6000 Frankfurt

72

Als Erfinder benannt: Iwasaki, Hiroshi, Takatsuki, Osaka;
Nishimoto, Yoshiyuki, Nishinomiya, Hyogo;
Tada, Tomonori, Ibaragi, Osaka; Takekawa, Yasuo, Amagasaki,
Hyogo (Japan)

DT 2423830

2423830

PATENTANWÄLTE

Dipl.-Ing. P. WIRTH · Dr. V. SCHMIED-KOWARZIK

Dipl.-Ing. G. DANNENBERG · Dr. P. WEINHOLD · Dr. D. GÜDEL

TELEFON (0611) 281134
287014

6 FRANKFURT AM MAIN
GR. ESCHENHEIMER STRASSE 39

KPMG-43/bc/we/K

Wd/Sch

KANZAKI PAPER MANUFACTURING COMPANY, LIMITED

9/8, Ginza 4-chome, Chuo-ku

Tokio, Japan

Verfahren zur Herstellung einer Mikrokapseldispersion

409850/0803

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein verbessertes Verfahren zur Herstellung einer Mikrokapseldispersion.

In den U.S.-Patentschriften Nr. 2 800 457, 2 800 458 usw. werden Verfahren zur Herstellung einer Dispersion beschrieben, die Mikrokapseln von komplexen hydrophilen kolloidalen Materialien enthält, worin durch Koazervierung feine Teilchen einer hydrophoben Substanz eingeschlossen sind. Das Verfahren der U.S.-Patentschrift Nr. 2 800 457 umfaßt beispielsweise die folgenden Stufen: Emulgieren und Dispergieren eines ölartigen Materials in einer wässrigen Lösung einer ionisierbaren hydrophilen kolloidalen Substanz, Mischen einer wässrigen Lösung einer ionisierbaren hydrophilen kolloidalen Substanz, die eine entgegengesetzte elektrische Ladung als die oben genannte hydrophile kolloidale Substanz aufweist, mit der Dispersion, Hervorrufen einer Koazervierung zur Ablagerung der kolloidalen Substanzen um das ölartige Material durch Einstellen des pH-Werts der erhaltenen Dispersion und/oder durch Verdünnen der Dispersion, Gelieren der kolloidalen Substanzen durch Abkühlen der Dispersion, um Mikrokapseln zu bilden, und Härten der erhaltenen Mikrokapseln durch Einstellen des pH-Wertes der Dispersion und durch Zugabe von Formaldehyd zu der Dispersion, und gegebenenfalls weiteres Abtrennen der erhaltenen gehärteten Kapseln von der restlichen Flüssigkeit durch Filtrieren oder Zentrifugieren. Die auf diese Weise zubereiteten Mikrokapseln haben jedoch den Nachteil, daß sie für die praktische Verwendung nicht ausreichend feuchtigkeitsbeständig sind. Bei dem bekannten druckempfindlichen Kopierpapier des Übertragungstyps, bei welchem eine Elektronen-Donator-Akzeptor-Farbbildungsreaktion zwischen einem Elektronen-abgebenden, farblosen, chromogenen Material, das auf einem oberen Blatt aufgebracht ist, und einem Elektronen-aufnehmenden, sauren Material, das auf einem unteren Blatt aufgebracht ist, angewendet wird, haften beispielsweise Mikrokapseln, die eine ölartige Substanz einschließen, worin das Elektronen-abgebende, farblose, chromogene Material gelöst ist, an dem oberen Blatt; die Kapseln zerreißen jedoch leicht, oder die eingeschlossenen

Tröpfchen neigen dazu, bei hoher ^{Luft-}feuchtigkeit aus den Kapseln auszusickern, was dazu führt, daß während des Lagerns oder Handhabens des druckempfindlichen Kopierpapiers eine Farbbildung stattfindet, so daß das untere Blatt verschmiert wird und man dadurch unklare Kopien erhält, wenn das Kopierpapier* verwendet wird.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher die Schaffung eines Verfahrens zur Herstellung einer Dispersion von Mikrokapseln mit ausgezeichneter Feuchtigkeitsbeständigkeit, in welchen eine hydrophobe Substanz eingeschlossen ist, worin ein Elektronen-abgebendes, farbloses, chromogenes Material gelöst ist, wobei die Dispersion der Mikrokapseln auf das obere Blatt des druckempfindlichen Kopierpapiers* aufgebracht wird, ohne daß - selbst bei hoher Luftfeuchtigkeit - eine Farbbildung stattfindet und das Papier verschmiert wird, so daß man bei Benutzung des Papiers klare Kopien erhält.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer Dispersion, die Mikrokapseln eines komplexen hydrophilen kolloidalen Materials enthält, wobei die Ablagerung von wenigstens zwei hydrophilen kolloidalen Substanzen rings um die feinen Teilchen einer hydrophoben Substanz hervorgerufen wird, um Koazervate zu bilden, die die feinen Teilchen einschließen, und anschließend die Koazervate geliert werden; das dadurch gekennzeichnet ist, daß in der Dispersion, die die gelierten Koazervate enthält, wenigstens ein Ammoniumsalz von hydrolysierten Polymerisaten, die Styrol und Maleinsäureanhydrid enthalten, in Kombination mit wenigstens einem Aldehyd anwesend ist.

Es wurden Versuche mit dem Verfahren zur Herstellung einer Dispersion von Mikrokapseln durchgeführt, das die folgenden Stufen umfaßt: Emulgieren einer hydrophoben Substanz in einer wässrigen Lösung einer ionisierbaren hydrophilen kolloidalen Substanz; Mischen der Emulsion mit einer wässrigen Lösung einer ionisierbaren hydrophilen kolloidalen Substanz mit

* "manifold paper" 409850/0803

entgegengesetzter elektrischer Ladung als die oben genannte hydrophile kolloidale Substanz; Hervorrufen einer Koazervierung der kolloidalen Substanz durch Einstellen des pH-Werts der Mischung oder durch Verdünnen der Mischung, um die kolloidalen Substanzen rund um die feinen Teilchen der hydrophoben Substanz abzulagern und ein Koazervat zu bilden; Gelieren des Koazervats durch Abkühlen ; und Härten des Koazervats mit einem Aldehyd. Dabei wurde gefunden, daß, wenn in der gemäß dem oben beschriebenen Verfahren hergestellten Dispersion von gelierten Koazervaten zusammen mit dem Aldehyd ein Ammoniumsalz eines hydrolysierten Polymerisats, das Styrol und Maleinsäureanhydrid enthält, anwesend ist, die erhaltenen Mikrokapseln eine beträchtlich erhöhte Feuchtigkeitsbeständigkeit besitzen. Es wurde außerdem gefunden, daß, wenn diese Mikrokapseln, die mit einem Elektronen-abgebenden, farblosen, chromogenen Material hergestellt werden, das zuvor in der hydrophoben Substanz gelöst worden ist, auf das Blatt des druckempfindlichen Kopierpapiers aufgebracht werden, eine Farbbildung und ein Verschmieren während des Lagerns und Handhabens des druckempfindlichen Kopierpapiers vermieden wird und man klare und scharfe Kopien erhält, wenn man das Papier verwendet. Es wurde außerdem festgestellt, daß es bei dem herkömmlichen Verfahren zum Härten der Mikrokapseln mit Aldehyd notwendig ist, den pH-Wert der Mikrokapseldispersion entsprechend der Art des verwendeten Aldehyds einzustellen. Wenn beispielsweise Formaldehyd oder Glyoxal verwendet wird, muß die Dispersion alkalisch gemacht werden, während bei Verwendung von Glutardialdehyd die Dispersion sauer gemacht werden muß. Im Gegensatz dazu bietet das erfindungsgemäße Verfahren den außerordentlichen Vorteil, daß die Mikrokapseln wirksam gehärtet und in hohem Maße feuchtigkeitsbeständig gemacht werden können, ohne daß der pH-Wert der Mikrokapseldispersion eingestellt werden muß, wobei die Art des verwendeten Aldehyds keine Rolle spielt.

Für das erfindungsgemäße Verfahren können alle bisher zur Herstellung von Mikrokapseln verwendeten hydrophilen kolloidalen Substanzen verwendet werden. Beispiele für solche Substanzen sind: Gelatine, Kasein, Gummi-arabicum, Alginat, Agar, Stärke, Pektin, Karrageen, Carboxymethylzellulose, Polyvinylpyrrolidon usw. Zum Hervorrufen der Koazervierung sollten wenigstens zwei der verwendeten kolloidalen Substanzen, wie bereits bekannt, vor der Koazervierung eine entgegengesetzte elektrische Ladung in der wässrigen Lösung aufweisen. Gegebenenfalls kann der pH-Wert der wässrigen Lösung je nach der Kombination der verwendeten hydrophilen kolloidalen Substanzen eingestellt werden.

Beispiele für die hydrophobe Substanz, die eingeschlossen werden soll, sind: Kerosin, Petroleumschmieröl, Paraffinöl und ähnliche Mineralöle, Fischöl, Walfischöl und ähnliche tierische Öle, Sojaöl, Rizinusöl, Leinsamenöl, Olivenöl, Kokosöl und ähnliche pflanzliche Öle, Isopropylbiphenyl und ähnliche Biphenylderivate, Naphthalinderivate und andere synthetische Öle usw. Wenn die Mikrokapseln für druckempfindliches Kopierpapier verwendet werden, sind in dieser hydrophoben Substanz wenigstens ein oder zwei Elektronen-abgebende, farblose, chromogene Materialien, wie Kristallviolett-lakton, Malachitgrün-lakton, N-Benzoylleuko-methylenblau, Rhodamin-B-laktam, 3-Diäthylamino-6-methylfluoran, 3-Cyclohexylamino-6-chlorfluoran, 2-Phenylamino-3-methyl-6-[N-äthyl-N-(p-tolyl)]-aminofluoran usw., in gelöster Form anwesend.

Als Ammoniumsalz eines hydrolysierten Polymerisates, das Styrol und Maleinsäureanhydrid enthält, sind nicht nur die Ammoniumsalze des Styrol-Maleinsäureanhydrid-Mischpolymerisats, sondern auch die Ammoniumsalze der Mischpolymerisate von Styrol, Maleinsäureanhydrid und wenigstens einem dritten Bestandteil, wie Acrylsäure, Acrylat, Methacrylsäure, Methacrylat, Vinyläther, Isobutylen, Okten, Vinylacetat, Vinylchlorid, Maleinsäure, α -Methylstyrol usw., verwendbar. Diese Ammoniumsalze können entweder alleine oder in Mischungen verwendet werden.

409850/0803

Falls das Ammoniumsalz eines hydrolysierten Styrol-Maleinsäureanhydrid-Mischpolymerisats verwendet wird, kann das Mischpolymerisat vorzugsweise Styrol und Maleinsäureanhydrid in einem äquimolaren Verhältnis enthalten; dieses Mischpolymerisat ist im Handel erhältlich. Wenn das Mischpolymerisat aus wenigstens drei Monomeren besteht, beträgt der dritte Bestandteil vorzugsweise bis zu etwa 50 Mol, bezogen auf die gesamte Molzahl der Monomeren, die als 100 angenommen wird. Die erfindungsgemäß verwendete Menge an Ammoniumsalz des hydrolysierten Styrol-Maleinsäureanhydrid-Mischpolymerisats kann sehr unterschiedlich sein und hängt von dem Mengenverhältnis der einzelnen Monomere des Polymerisats, von der Art der hydrophilen kolloidalen Substanz, der Konzentration der Mikrokapseldispersion usw. ab; gewöhnlich beträgt sie wenigstens etwa 5 Gew.-Teile, vorzugsweise etwa 10 - 200 Gew.-Teile, pro 100 Gew.-Teile der hydrophilen kolloidalen Substanz.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann als Aldehyd jedes der Aldehyde verwendet werden, die in den herkömmlichen Verfahren zum Härten der Mikrokapseln von komplexem hydrophilem kolloidalem Material verwendet werden. Beispiele dafür sind: Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, Butylaldehyd und ähnliche aliphatische gesättigte Aldehyde, Glyoxal, Glutaraldehyd, Adipindialdehyd und ähnliche aliphatische Dialdehyde, Acrolein, Krotonaldehyd und ähnliche aliphatische ungesättigte Aldehyde, Mucochlorsäure* und ähnliche aktivierte Aldehyde usw. Von diesen werden Monoaldehyde mit etwa 1 bis 3 Kohlenstoffatomen und Dialdehyde mit etwa 2 bis 10 Kohlenstoffatomen bevorzugt. Diese Aldehyde können entweder allein oder in Kombinationen verwendet werden. Die verwendete Menge an Aldehyd kann sehr unterschiedlich sein und hängt von der Menge des Ammoniumsalzes des hydrolysierten Styrol-Maleinsäureanhydrid-Mischpolymerisats, der Konzentration der Mikrokapseln in der Dispersion, der Teilchengröße der Mikrokapseln usw. ab; sie beträgt im allgemeinen wenigstens etwa 1 Gew.-%, vorzugsweise etwa 5 bis 500 Gew.-%, des Ammoniumsalzes des hydrolysierten Styrol-Maleinsäureanhydrid-Mischpolymerisats.

* "mucochloric acid"

Erfindungsgemäß können das Ammoniumsalz des hydrolysierten Styrol-Maleinsäureanhydrid-Mischpolymerisats und das Aldehyd gleichzeitig zu der Mikrokapseldispersion gegeben werden; sie können jedoch auch beliebig nacheinander zugegeben werden. Das Ammoniumsalz des hydrolysierten Styrol-Maleinsäureanhydrid-Mischpolymerisats kann außerdem auch zu der Mikrokapsel-Dispersion gegeben werden, die man nach Beendigung der herkömmlichen Härtebehandlung gemäß der U.S.-Patentschrift Nr. 2 800 457 erhält und worin ein Rest von freiem Aldehyd enthalten ist.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es nicht unbedingt erforderlich, den pH-Wert der Mikrokapseldispersion, in welcher das Aldehyd und das Ammoniumsalz des hydrolysierten Styrol-Maleinsäureanhydrid-Mischpolymerisats zusammen anwesend sind, einzustellen, aber es ist möglich, die Feuchtigkeitsbeständigkeit der Kapseln rascher zu verbessern, wenn man den pH-Wert und die Temperatur der Dispersion entsprechend der Art der verwendeten hydrophilen kolloidalen Substanzen einstellt.

Außerdem kann die Beständigkeit der Mikrokapseldispersion gegen Altern, die Fließbarkeit der Dispersion und die Haftfähigkeit der Mikrokapseln in der Dispersion usw. - wie dem Fachmann bekannt ist - verbessert werden, indem man der Dispersion ein oder mehrere Zusatzmittel, wie Stärke, Carboxymethylzellulose, Hydroxyäthylzellulose, Kasein, Polyvinylalkohol, Zellstoffpulver, Zellulose usw., zugibt.

Die erhaltenen gehärteten Mikrokapseln können durch ein geeignetes Verfahren, wie Filtrieren, Zentrifugieren usw., von der restlichen Flüssigkeit abgetrennt werden. Gegebenenfalls können die als Masse erhaltenen gehärteten Mikrokapseln getrocknet und zu der benötigten Körnchengröße pulverisiert werden.

Die erfindungsgemäß erhaltene Mikrokapseldispersion, worin die Mikrokapseln eine ölartige Substanz einschließen, in welcher ein Elektronen-abgebendes, farbloses, chromogenes Material in gelöster Form anwesend ist, kann vorteilhaft zur Herstellung von druckempfindlichem Kopierpapier des Übertragungskopiertyps* und des Selbstkopiertyps** verwendet werden. Bei der Herstellung des ersteren wird die Dispersion beispielsweise auf eine Oberfläche des oberen Blattes aufgebracht und getrocknet, um eine Schicht, die das eingeschlossene chromogene Material enthält, nämlich die sogenannte Übertragungsschicht, auf der Unterseite des oberen Blattes zu bilden, und dann wird das obere Blatt auf ein unteres Empfängerblatt gelegt, welches auf der Oberseite mit einer Schicht versehen ist, die ein Elektronen-annehmendes saures Material enthält und die als Akzeptorschicht bezeichnet wird, so daß man einen Satz von sogenanntem druckempfindlichem Übertragungskopierpapier erhält. Im zweiten Fall wird die Dispersion beispielsweise in Mischung mit einer Dispersion eines Elektronen-annehmenden sauren Materials auf die Oberfläche eines Empfängerblattes aufgetragen, oder die erste Dispersion wird aufgetragen, nachdem eine Schicht des Elektronen-annehmenden sauren Materials gebildet worden ist, wobei man ein sogenanntes selbstkopierendes druckempfindliches Papier erhält.

Die folgenden Beispiele dienen zur näheren Erläuterung der vorliegenden Erfindung. Alle Prozentangaben sind Gew.-%.

* "transfer copy type"

** "self-contained type"

Beispiel 1

Zu 270 g Wasser wurden 30 g säurebehandelte Gelatine mit einem isoelektrischen Punkt bei einem pH-Wert von 7,8 gegeben, und die Mischung wurde 1 Stunde lang stehengelassen, wonach dann weitere 200 g Wasser zugegeben wurden. Diese Mischung wurde dann 10 Minuten lang auf 60°C erhitzt, um eine wässrige Gelatinelösung herzustellen. Gesondert wurden 2 g Kristallviolett-lakton und 1 g N-Benzoyl-leuko-methylenblau in 100 g Isopropylbiphenyl gelöst. Die Lösung wurde auf 60°C erhitzt, dann wurde sie zu der auf 60°C gehaltenen wässrigen Gelatinelösung gegeben und unter Rühren dispergiert, so daß der durchschnittliche Durchmesser der Isopropylbiphenyltröpfchen 4 bis 5 μ betrug. Danach wurden 300 g einer 10%igen wässrigen Lösung von Gummi-arabicum bei einer Temperatur von 60°C unter Rühren mit der Dispersion gemischt, wonach dann 200 g Wasser mit einer Temperatur von 60°C zugegeben wurden. Die Mischung wurde dann mit Essigsäure auf einen pH-Wert von 4,3 eingestellt, um rund um die Isopropylbiphenyltröpfchen einen Koazervatfilm zu bilden. Nachdem das System auf 10°C abgekühlt worden war, um das Koazervat zu gelieren, wurden 10 g Glutardialdehyd zugegeben. Dann wurden noch 100 g einer 20%igen wässrigen Lösung von Ammoniumsalz eines hydrolysierten Styrol-Maleinsäureanhydrid-Mischpolymerisats (Molverhältnis von Styrol zu Maleinsäureanhydrid = 1 : 1) zugegeben, um eine Mikrokapseldispersion mit einem pH-Wert von 5,2 herzustellen.

Die Mikrokapseldispersion wurde in einer Menge von 5 g/m² (Trockenbasis) auf die Oberfläche eines holzfreien Papiers mit einem Gewicht von 45 g/m² aufgetragen und getrocknet, wodurch man das obere Blatt eines druckempfindlichen Kopierpapiers erhielt, dessen Unterseite mit einer Übertragungsschicht versehen war. Das obere Blatt wurde auf ein unteres Empfängerblatt gelegt, welches auf der Oberfläche mit einer Schicht aus aktiviertem Ton versehen war, und man erhielt einen Satz druckempfindliches Kopierpapier. Nachdem man den Satz druck-

409850/0803

empfindliches Kopierpapier 20 Stunden lang einer Temperatur von 50°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 90 % ausgesetzt hatte, wurde das Aussehen des Papiers und die Qualität der mit Schreibmaschine auf dem unteren Blatt erzeugten Kopie beurteilt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 aufgeführt, zusammen mit den Ergebnissen der Beispiele 2 - 8 und der Vergleichsbeispiele 1 - 5.

Vergleichsbeispiel 1

Es wurde eine Mikrokapselfdispersion und ein druckempfindliches Kopierpapier wie in Beispiel 1 hergestellt, wobei jedoch 100 g einer 20%igen wässrigen Lösung von P.V.A. anstelle des Ammoniumsalzes des Styrol-Maleinsäureanhydrid-Mischpolymerisats verwendet wurden.

Vergleichsbeispiel 2

Es wurde eine Mikrokapselfdispersion und ein druckempfindliches Kopierpapier wie in Beispiel 1 hergestellt, wobei jedoch 100 g einer 20%igen wässrigen Lösung von Ammoniumsalz eines hydrolysierten Vinylacetat-Maleinsäureanhydrid-Mischpolymerisats anstelle des Ammoniumsalzes eines hydrolysierten Styrol-Maleinsäureanhydrid-Mischpolymerisats verwendet wurden.

Vergleichsbeispiel 3

Es wurde eine Mikrokapselfdispersion und ein druckempfindliches Kopierpapier wie in Beispiel 1 hergestellt, wobei jedoch kein Glutardialdehyd verwendet wurde.

Beispiel 2

Wie in Beispiel 1 wurden Koazervate geliert, und es wurden 20 g einer 25 %igen wässrigen Lösung von Formaldehyd zu der Koazervatdispersion gegeben. Danach wurden 50 g Ammoniumsalz

eines hydrolysierten Styrol-Maleinsäureanhydrid-Mischpolymerisats und 20 g feinpulvrige Zellulose zugegeben, um eine Mikrokapseldispersion mit einem pH-Wert von 5,1 herzustellen.

Diese Mikrokapseldispersion wurde dann in einer Menge von 6 g/m^2 (Trockengewicht) auf eine Oberfläche eines holzfreien Papiers mit einem Gewicht von 45 g/m^2 aufgetragen und getrocknet, um ein oberes Blatt zu erhalten, das dann auf ein unteres Empfängerblatt gelegt wurde, und man erhielt in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 ein druckempfindliches Kopierpapier.

Beispiel 3

Es wurde eine Mikrokapseldispersion und ein druckempfindliches Kopierpapier wie in Beispiel 2 hergestellt, wobei jedoch die wässrige Lösung von Formaldehyd gleichzeitig mit dem Ammoniumsalz des hydrolysierten Styrol-Maleinsäureanhydrid-Mischpolymerisats zu der Dispersion der Koazervate gegeben wurde.

Beispiel 4

Es wurde eine Mikrokapseldispersion und ein druckempfindliches Kopierpapier wie in Beispiel 2 hergestellt, wobei jedoch die wässrige Lösung von Formaldehyd nach der Zugabe des Ammoniumsalzes des hydrolysierten Styrol-Maleinsäureanhydrid-Mischpolymerisats getrennt zu der Dispersion der Koazervate gegeben wurde.

Beispiel 5

Es wurde eine Mikrokapseldispersion und ein druckempfindliches Kopierpapier wie in Beispiel 2 hergestellt, wobei jedoch 50 g einer 10%igen wässrigen Lösung von Ammoniumsalz eines teilweise hydrolysierten Styrol-Maleinsäureanhydrid-Vinylacetat-terpolymerisats (Molverhältnis von Styrol : Maleinsäureanhydrid : Vinylacetat = 30 : 20 : 50) anstelle des Ammoniumsalzes des

409850/0803

hydrolysierten Styrol-Maleinsäureanhydrid-Mischpolymerisats verwendet wurde.

Vergleichsbeispiel 4

Es wurde eine Mikrokapseldispersion und ein druckempfindliches Kopierpapier wie in Beispiel 2 hergestellt, wobei jedoch 50 g einer 10%igen wässrigen Lösung von Natriumsalz eines hydrolysierten Styrol-Maleinsäureanhydrid-Mischpolymerisats anstelle des Ammoniumsalzes eines hydrolysierten Styrol-Maleinsäureanhydrid-Mischpolymerisats verwendet wurden.

Beispiel 6

In der gleichen Weise wie in Beispiel 1 wurden Koazervate geliert, und dann wurden 35 g einer 10%igen Lösung von Formaldehyd zu der Koazervat-Dispersion gegeben. Anschließend wurden 40 g einer 10%igen wässrigen Lösung von Ammoniumsalz eines hydrolysierten Styrol-Maleinsäureanhydrid-Mischpolymerisats zu der Dispersion gegeben. Die Mischung wurde mit einer 5%igen wässrigen Lösung von Ätznatron auf einen pH-Wert von 10,0 eingestellt und 10 Stunden stehengelassen. Danach wurden 40 g einer 20%igen wässrigen Lösung von Stärke, 2,5 g Hydroxyäthylzellulose und 15 g Zellstoffpulver zu der Dispersion gegeben, und die Mischung wurde gleichmäßig gemischt, um eine Mikrokapseldispersion herzustellen.

Diese Mikrokapseldispersion wurde dann in einer Menge von 5 g/m^2 (Trockengewicht) auf eine Oberfläche eines holzfreien Papiers mit einem Gewicht von 45 g/m^2 aufgetragen und getrocknet, um ein oberes Blatt zu erhalten, das auf ein unteres Empfängerblatt gelegt wurde. Auf diese Weise wurde wie in Beispiel 1 ein druckempfindliches Kopierpapier hergestellt.

Vergleichsbeispiel 5

Es wurde eine Mikrokapseldispersion und ein druckempfindliches Kopierpapier wie in Beispiel 6 hergestellt, wobei jedoch zu der Dispersion der Koazervate kein Ammoniumsalz des hydrolysierten Styrol-Maleinsäureanhydrid-Mischpolymerisats gegeben wurde.

Beispiel 7

Es wurde eine Mikrokapseldispersion wie in Beispiel 1 hergestellt.

Gesondert wurden 40 Teile einer 10%igen Lösung von Ätznatron, 200 Teile Aktivton und 200 Teile einer 10%igen Lösung von Polyvinylalkohol zu 400 Teilen Wasser gegeben, um eine Dispersion herzustellen, die dann mit der Dispersion der Mikrokapseln gemischt wurde, um eine gleichmäßige Überzugszusammensetzung zu erhalten.

Die Überzugszusammensetzung wurde in einer Menge von 7 g/m^2 (Trockengewicht) auf eine Oberfläche eines Papierblattes mit einem Gewicht von 45 g/m^2 aufgetragen, um ein selbstkopierendes druckempfindliches Papier zu erhalten. Nachdem der Satz von druckempfindlichem Kopierpapier, der das selbstkopierende druckempfindliche Papier umfaßte, den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 ausgesetzt worden war, wurde das Aussehen des Kopierpapiers und die Qualität der durch Schreibmaschine auf jedem Blatt erzeugten Kopie beurteilt.

Beispiel 8

Zu 225 g Wasser wurden 25 g säurebehandelte Gelatine mit einem isoelektrischen Punkt bei einem pH-Wert von 8,0 gegeben, und die Mischung wurde 1 Stunde lang stehengelassen, wonach dann weitere 230 g Wasser zugegeben wurden. Die Mischung wurde dann auf 60°C während 10 Minuten erhitzt, um eine wässrige

409850/0803

Gelatinelösung herzustellen. Gesondert wurden 2 g Kristallviolett-lakton und 1 g N-Benzoyl-leuko-methylenblau in einer ölartigen Mischung, die aus 30 g Kerosin und 70 g Isopropylbiphenyl bestand, gelöst. Die Lösung wurde auf 60°C erhitzt, dann wurde sie zu der wässrigen Gelatinelösung, die auf 60°C gehalten wurde, gegeben und unter Rühren dispergiert, so daß der durchschnittliche Durchmesser der Öltröpfchen 4 bis 5 μ betrug. Der pH-Wert der Lösung wurde auf 7 gehalten. Anschließend wurden 200 g einer 10%igen wässrigen Lösung von Polyvinylalkohol (Polymerisationsgrad: 1700, Verseifungsgrad: 98 %) unter Rühren zu der Dispersion gegeben, wobei die Koazervierung des kolloidalen Materials hervorgerufen wurde. Nachdem das System auf 10°C abgekühlt worden war, um das erzeugte Koazervat zu gelieren, wurden 10 g Glutardialdehyd und anschließend 100 g einer 20%igen wässrigen Lösung von Ammoniumsalz eines hydrolysierten Styrol-Maleinsäureanhydrid-Mischpolymerisats (Molverhältnis Styrol : Maleinsäureanhydrid = 1 : 1) zugegeben, um eine Mikrokapseldispersion zu erhalten.

Wie in Beispiel 1 wurde unter Verwendung der erhaltenen Dispersion ein druckempfindliches Kopierpapier hergestellt.

T a b e l l e 1

<u>Beispiel</u>	<u>Aussehen</u>	<u>mit Schreibmaschine erzeugte Kopien</u>
1	keine Veränderung	klar
2	" "	"
3	" "	"
4	" "	"
5	" "	"
6	" "	"
7	" "	"
8	" "	"
<u>Vergleichs- beispiel</u>		
1	starke Farbbildung, Versmieren des unteren Blattes	merklich unklar
2	"	" "
3	"	stark unklar
4	leichte Farbbildung, Versmieren des unteren Blattes	etwas unklar
5	starke Farbbildung, Versmieren des unteren Blattes	merklich unklar

409850/0803

P a t e n t a n s p r ü c h e :

1. Verfahren zur Herstellung einer Dispersion von Mikrokapseln eines komplexen hydrophilen kolloidalen Materials, wobei eine Ablagerung von wenigstens zwei hydrophilen kolloidalen Substanzen rings um die feinen Teilchen einer hydrophoben Substanz hervorgerufen wird, um Koazervate zu bilden, die die feinen Teilchen einschließen, und anschließend die Koazervate geliert werden; dadurch gekennzeichnet, daß in der Dispersion, die die gelierten Koazervate enthält, wenigstens ein Ammoniumsalz von hydrolysierten Polymerisaten, die Styrol und Maleinsäureanhydrid enthalten, in Kombination mit wenigstens einem Aldehyd anwesend ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das hydrolysierte Polymerisat, das Styrol und Maleinsäureanhydrid enthält, ein Styrol-Maleinsäureanhydrid-Mischpolymerisat ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 - 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischpolymerisat Styrol und Maleinsäureanhydrid in einem äquimolaren Verhältnis enthält.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das hydrolysierte Polymerisat, das Styrol und Maleinsäureanhydrid enthält, außerdem noch wenigstens einen dritten Bestandteil aus der Gruppe: Acrylsäure, Acrylat, Methacrylsäure, Methacrylat, Vinyläther, Isobutylen, Okten, Vinylacetat, Vinylchlorid, Maleinsäure und α -Methylstyrol enthält.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge des dritten Bestandteils nicht mehr als etwa 50 Mol-%, bezogen auf die Gesamt-Monomeren, beträgt.

6. Verfahren nach Anspruch 1 - 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge des Ammoniumsalzes des hydrolysierten Polymerisats, das Styrol und Maleinsäureanhydrid enthält, wenigstens etwa 5 Gew.-Teile, vorzugsweise etwa 10 bis 200 Gew.-Teile, pro 100 Gew.-Teile an hydrophiler kolloidaler Substanz beträgt.
7. Verfahren nach Anspruch 1 - 6, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens ein Aldehyd aus der Gruppe: aliphatische gesättigte Aldehyde, aliphatische Dialdehyde, aliphatische ungesättigte Aldehyde und aktivierte Aldehyde, vorzugsweise ein Monoaldehyd mit etwa 1 - 3 Kohlenstoffatomen oder ein Dialdehyd mit etwa 2 - 10 Kohlenstoffatomen, verwendet wird.
8. Verfahren nach Anspruch 1 - 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Aldehyd in einer Menge von wenigstens etwa 1 %, vorzugsweise etwa 5 - 500 %, bezogen auf das Gewicht des Ammoniumsalzes des hydrolysierten, Styrol und Maleinsäureanhydrid enthaltenden Polymerisats, verwendet wird.
9. Verfahren nach Anspruch 1 - 8, dadurch gekennzeichnet, daß in der hydrophoben Substanz ein Elektronen-abgebendes, farbloses, chromogenes Material gelöst ist.
10. Verfahren zur Herstellung eines druckempfindlichen Kopierpapiers, dadurch gekennzeichnet, daß eine gemäß Anspruch 9 hergestellte Mikrokapseldispersion auf wenigstens eine Oberfläche eines Kopierpapiers aufgetragen wird.